

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

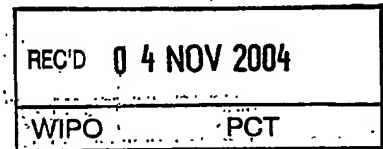
13. 9. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 0 月 1 0 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 5 2 2 1 9  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 3 5 2 2 1 9 ]



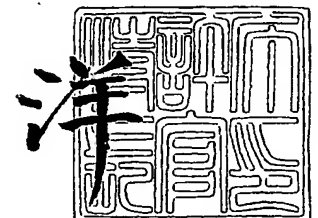
出 願 人  
Applicant(s): クラリアント ジャパン 株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 2 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 14436001  
【提出日】 平成15年10月10日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03F  
【発明者】  
    【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 3 8 1 0 クラリアントジャパン株式会社内  
    【氏名】 田 代 裕 治  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都文京区本駒込 2 - 2 8 - 8 文京グリーンコート センターオフィス 9 F クラリアントジャパン株式会社内  
    【氏名】 青 木 宏 幸  
【発明者】  
    【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 3 8 1 0 クラリアントジャパン株式会社内  
    【氏名】 石 川 智 規  
【特許出願人】  
    【識別番号】 397040605  
    【住所又は居所】 東京都文京区本駒込二丁目 2 8 番 8 号 文京グリーンコート センターオフィス 9 階  
    【氏名又は名称】 クラリアント ジャパン株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100075812  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 吉 武 賢 次  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100091487  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 中 村 行 孝  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100094640  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 紺 野 昭 男  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100107342  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 横 田 修 孝  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 087654  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

ケイ素含有ポリマーを含んでなるエッチングストッパー層形成用組成物であって、組成物に含有されるケイ素含有ポリマーに含まれるすべてのケイ素のモル数を基準にして、5～100モル%のケイ素がジシリルベンゼン構造に含まれることを特徴とする、エッチングストッパー層形成用組成物。

**【請求項 2】**

ケイ素含有ポリマーが、ジシリルベンゼン構造を有する化合物と、芳香族基を有する化合物とを重合させたものである、請求項 1 に記載のエッチングストッパー層形成用組成物。

**【請求項 3】**

ケイ素含有ポリマーを硬化させて得られるジシリルベンゼン構造を含んでなるケイ素含有材料であって、ケイ素含有材料に含有されるすべてのケイ素のモル数を基準にして、5～100モル%のケイ素がジシリルベンゼン構造に含まれることを特徴とする、エッチングストッパー層形成用ケイ素含有材料。

**【請求項 4】**

請求項 3 に記載のエッチングストッパー層形成用ケイ素含有材料をエッチングストッパー層として含んでなる、半導体装置。

**【請求項 5】**

基板上に絶縁層とエッチングストッパー層とを形成させ、その絶縁層の一部をドライエッチングにより除去し、形成された溝または孔に導電性材料を充填する工程を含んでなる半導体装置の製造法であって、前記エッチングストッパー層が、ケイ素含有ポリマーを含んでなり、そのケイ素含有ポリマーに含まれるすべてのケイ素のモル数を基準にして、5～100モル%以上のケイ素がジシリルベンゼン構造に含まれるものである組成物を硬化させて前記エッチングストッパー層を形成させることを含んでなることを特徴とする、半導体装置の製造法。

【書類名】明細書

【発明の名称】エッチングストッパー層形成用組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置を製造するための組成物、その組成物を用いた半導体装置の製造法、およびその組成物を用いて製造した半導体装置に関するものである。より詳しくは、ダマシン法による半導体装置を製造する際にエッチングストッパー層を形成させるためのエッチングストッパー層形成組成物、その組成物を用いた半導体装置の製造法、およびその組成物を用いて製造した半導体装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体装置の集積化に対するニーズが高まっており、そのデザインルールは微細化の一途をたどっている。このため、半導体装置の構造はより複雑になるとともに、動作速度の高速化と消費電力の低減が要求されている。このようなニーズに応えるべく、従来の半導体装置製造法に代えて、ダマシン法による半導体装置製造方法が提案されている。ダマシン法では、従来の配線材料に用いられていたアルミニウムに代えて、銅を用いることができるため、半導体装置の動作速度の高速化と消費電力の低減を達成することができる。

【0003】

ダマシン法は、基板上の絶縁膜に、エッチングなどで配線のためのトレンチやビアを形成させ、そのトレンチやビアに銅などの配線材料を埋め込んで半導体装置を製造する方法である。ダマシン法は、形成させようとする構造から、シングルダマシン法やデュアルダマシン法、トレンチまたはビアのいずれを先に形成させるかでトレンチファースト法やビアファースト法に分類される。しかし、いずれの方法においても、ビアあるいはトレンチを形成させるときに、一定の深さのビアまたはトレンチをエッチングにより形成させるために、エッチングストッパー層を設けて深さを制限している。

【0004】

ダマシン法におけるパターンの形成方法の一例を図を参照しながら説明すると以下の通りである。

【0005】

図1(a)に示すように、シリコンなどの基板(図示せず)上に絶縁膜101を形成させる。この絶縁膜上に配線素子102を形成させ、それを覆うように絶縁膜103を形成させる。続いてその上に、エッチングストッパー層104を形成させる(図1(b))。続いてこのエッチングストッパー層に例えばリソグラフィ法などで接続孔となる開口105を形成させる(図1(c))。さらにその上に絶縁層106を形成させた後(図1(d))、ドライエッチングによりビア107およびトレンチ108を形成させる(図1(e))。このとき、表面の絶縁層106はエッチングにより除去されるが、エッチングストッパー層はエッチング速度が遅いため、その下にある絶縁層103は除去されない。絶縁層103の、開口部105の下にある部分だけが除去されてビア107が形成される。このように形成されたビアおよびトレンチの内壁を、必要に応じてバリアメタル層で覆った後、銅などの配線材料をビアおよびトレンチに埋め込み、表面を化学的機械的研磨によって研磨してプラグを形成させる(デュアルダマシン法)。

【0006】

この例ではエッチングストッパー層をひとつだけ使用しているが、必要に応じて絶縁層106を形成させた後、その上にもうひとつのエッチングストッパー層を形成させることもできる。

【0007】

このようなダマシン法による半導体素子の製造に用いる絶縁材料としては、従来、半導体素子の低誘電率化をはかるために素子を構成する主な材料として有機材料やフッ素含有シリケートガラスなどが使用されてきた。しかし、エッチングストッパー層に用いる材料

としては、これらの絶縁材料に対してエッチング耐性が相対的に高い必要がある。すなわち、エッチングストッパー層がエッチングされる速度に対する絶縁材料がエッチングされる速度の比（選択比という）が大きい必要がある。このような要求に対して、前記の有機材料等は十分なエッチング耐性を備えておらず、十分な選択比が得られないため、従来はエッチングストッパー層形成用材料として誘電率の高い酸化ケイ素、窒化ケイ素などの酸化膜や窒化膜を使用していた（例えば特許文献 1 または特許文献 2）。この結果、従来の半導体素子は、素子全体の誘電率を下げるのが困難であった。

#### 【0008】

このような観点から、半導体素子の構造を改良することで、半導体装置全体の誘電率を下げようとする方法が提案されている（特許文献 3）。しかし、この方法では製造工程そのものを変える必要があり、従来の製造工程をそのまま使用することが困難である。

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 1 0 2 3 5 9 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 3 - 1 5 2 9 5 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 0 - 3 4 9 1 5 1 号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

このように、従来、高いドライエッチング耐性と低誘電率とを両立したエッチングストッパー層は知られおらず、半導体装置全体の低誘電率化を図るためには、ドライエッチング耐性が高く、かつ誘電率が低いエッチングストッパー層、またはそれを形成させるための組成物が望まれていた。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

本発明によるエッチングストッパー層形成用組成物は、ケイ素含有ポリマーを含んでなるエッチングストッパー層形成用組成物であって、組成物に含有されるケイ素含有ポリマーに含まれるすべてのケイ素のモル数を基準にして、5～100モル%のケイ素がジシリルベンゼン構造に含まれること、を特徴とするものである。

#### 【0011】

また、本発明のエッチングストッパー形成用ケイ素含有材料またはエッチングストッパー層は、前記したエッチングストッパー層形成用組成物を硬化させて得られるものである。

#### 【0012】

さらに本発明の半導体装置の製造法は、基板上に絶縁層とエッチングストッパー層とを形成させ、その絶縁層の一部をドライエッチングにより除去し、形成された溝または孔に導電性材料を充填する工程を含んでなる半導体装置の製造法であって、前記エッチングストッパー層が、前記のエッチングストッパー層形成用組成物を硬化させて前記エッチングストッパー層を形成させることを含んでなること、を特徴とするものである。

#### 【発明の効果】

#### 【0013】

本発明によれば、ダマシン法などに適用が可能な、誘電率が低く、層間絶縁膜をエッチングする条件においてドライエッチング耐性が高いエッチングストッパー層を形成させるための組成物が提供される。

#### 【0014】

さらに、本発明による組成物を用いて形成されたエッチングストッパー層は、エッチングに用いるエッチングガスを変更することによって、各種の材料に対する選択比を変化させることができる。具体的には、エッチングストッパー層そのものをエッチングにより加工しようとする場合には、エッチングガスを適切に選択することで通常用いられるハードマスク材料である  $\text{SiO}_2$  や  $\text{SiN}$  に対する選択比を大きくすることができ、また別のエッチングガスを選択することで絶縁層の材料、例えばメチルシルセスキオキサン、に対する選択比を 1 に近づけて、同等のエッチング速度で同時に加工することもできる。すなわ

ち、本発明による組成物を用いて形成されたエッチングストッパー層は、単にエッチングストッパー層として利用されるばかりでなく、半導体装置製造の種々の状況に応じて、適宜対応することが可能なものである。

【発明を実施するための最良の形態】

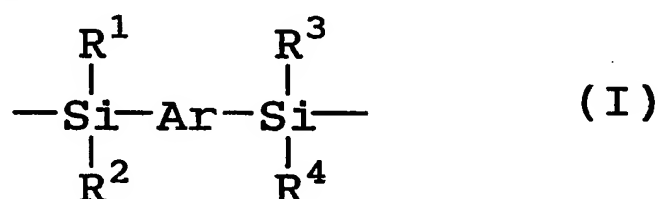
【0015】

本発明において、エッチングストッパー層形成用組成物は、ジシリルベンゼン構造を含んでなるケイ素含有ポリマーを含んでなる。ここでジシリルベンゼン構造とはベンゼン環にケイ素が2つ結合した構造である。なお、このような構造を含む化合物または重合体を「シリルベンゼン」と呼称することもある。

【0016】

本願発明におけるジシリルベンゼン構造を構成するベンゼン環は複核の芳香族環の一部であってもよい。このようなジシリルベンゼン構造のうち、好ましいのは下記の構造 (I) のものである。

【化1】

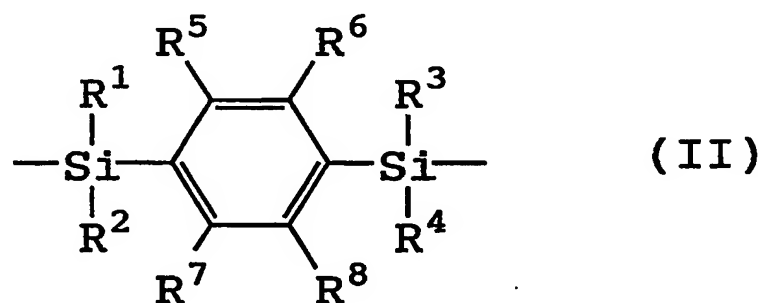


ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  は、それぞれ独立に水素、アルキル基、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$  アルキル基、アルケニル基、好ましくは $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$  アルケニル基、シクロアルキル基、好ましくは $\text{C}_7 \sim \text{C}_8$  シクロアルキル基、アリール基、好ましくは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$  アリール基、アラルキル基、好ましくは $\text{C}_7 \sim \text{C}_{11}$  アラルキル基、アルキルアミノ基、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$  アルキルアミノ基、アルキルシリル基、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$  アルキルシリル基からなる群から選ばれるものであり、Arはアリール基、好ましくはフェニレン基、である。

【0017】

さらに、本発明におけるジシリルベンゼン構造は、下記の構造 (II) であるものがより好ましい。

【化2】



ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  は (I) 式と同じであり、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$  は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$  アルキル基、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$  アルコキシド基、および $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$  アミノ基からなる群から選ばれるものである。

【0018】

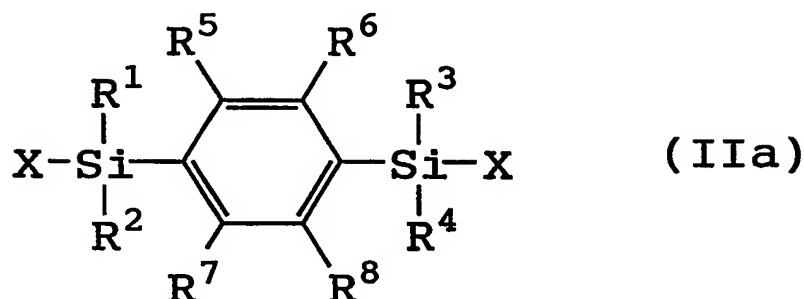
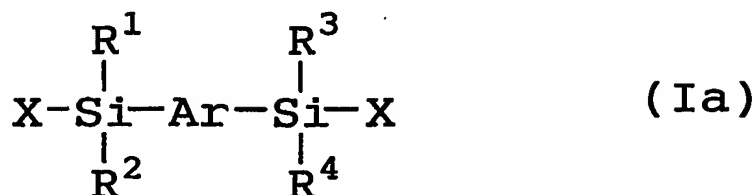
このようなケイ素含有ポリマーのうち、好ましいものは、ジシリルベンゼン構造を有するシラザンポリマーまたはシロキサザンポリマーである。

【0019】

このようなケイ素含有ポリマーは、ポリマーの構造中にジシリルベンゼン構造を形成させることのできる任意のモノマーを重合させることにより得ることができる。そのひとつの方法は、ジシリルベンゼン構造を有するモノマーを重合させる方法である。そのような

モノマーとしては、下記 (I a) のものが好ましく、(II a) のものがより好ましい。

【化 3】



ここで  $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$  は (II) 式と同じであり、X はそれぞれ異なってもよいハロゲン原子、または水酸基である。

【0020】

このようなモノマーとしては、1, 4-ビス (ジメチルクロロシリル) ベンゼン、1, 4-ビス (ヒドロキシジメチルクロロシリル) ベンゼン、1, 4-ビス (ジエチルクロロシリル) ベンゼンなどが挙げられる。

【0021】

本発明において用いられるケイ素含有ポリマーを合成する場合、前記モノマーを2種類以上を混合して重合させることもできる。

【0022】

このようなモノマーは、任意の方法で製造することができるが、具体的には  
(A) ジハロゲン化シランと、芳香族グリニャール試薬とのグリニャール反応  
(B) ジアルシル芳香族と、ジハロゲン化シランとの脱カルボニル反応  
などにより製造することができる。

【0023】

本発明による組成物は、前記のジシリルベンゼン構造を有するケイ素含有ポリマーを含むことが必須であるが、本発明による組成物を用いてエッチングストッパー層を形成させたときに、エッチングストッパー層そのものの加工性を改善するために、ケイ素含有ポリマーの炭素含有量が高いことが好ましい。すなわち、ケイ素含有ポリマーの炭素含有率を高くすることにより、 $\text{SiO}_2$  などのハードマスクに用いられる無機質材料とのエッチングの選択比をより大きくすることができる。このため、モノマーとして脂肪族炭化水素基よりも芳香族基を含むことが好ましく、フェニル基を含むことがより好ましい。すなわち、ケイ素含有ポリマーが、ジシリルベンゼン構造の他に芳香族基を有する構造であることが好ましい。具体的な炭素含有量は、目的とするエッチングストッパー層に求められる性質やエッチング条件などに左右されるが、一般的には、炭素含有量が30重量%以上であることが好ましく、55重量%以上であることがより好ましい。

【0024】

また、本発明において用いられるケイ素含有ポリマーは、前記のジシリルベンゼン構造を有するモノマーに他のモノマーを組み合わせて形成させることもできる。特に、ジシリルベンゼン構造を有するモノマーが単重合しにくいものである場合、前記モノマーを連結するためのモノマーを重合させることが有効である。このような場合には二官能性または三官能性のモノマーを用いてジシリルベンゼン構造を有するモノマーと共重合させること

で十分な重合度を有するポリマーを形成させることができる。このようなモノマーは、前記のジシリルベンゼン構造を有するモノマーと重合可能であり、本発明の効果を損なわないものであれば任意のものをを用いることができる。具体的には、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルヒドロジクロロシランなどのハロゲン化シランが挙げられる。

#### 【0025】

本発明において用いられるケイ素含有ポリマーはジシリルベンゼン構造を含むものである。そして、そのジシリルベンゼン構造が一定量よりも多く含まれている必要がある。すなわち、本発明における組成物に含まれるすべてのケイ素を基準にして、5～100モル%、好ましくは20～60モル%、のケイ素が、前記ケイ素含有ポリマー中のジシリルベンゼン構造に含まれることが必要である。

#### 【0026】

また、本発明による組成物が含んでなるケイ素含有ポリマーの数平均分子量は、被膜形成性を保つために700以上であることが好ましく、1,000以上であることがより好ましく、組成物の粘度を取り扱いやすい範囲に保つために100,000以下であることが好ましく、10,000以下であることがより好ましい。

#### 【0027】

また、本発明による組成物が含む成分およびその配合割合、ならびにケイ素含有ポリマーを構成するモノマーの種類にも依存するが、ケイ素含有ポリマーを構成するモノマーのうち、ジシリルベンゼン構造を有するモノマーが、10モル%以上であることが好ましく、30モル%以上であることがより好ましい。

#### 【0028】

この条件を満たすのであれば、組成物は上記のジシリルベンゼン構造を有するポリマー以外のポリマーを含むこともできる。

#### 【0029】

本発明によるエッチングストッパー層形成用組成物は、前記のポリマーの他に溶剤やその他の添加剤を含むことができる。

#### 【0030】

本発明による組成物は、前記のポリマーの他に、一般に溶剤を含んでなる。この溶剤としては前記のポリマーを均一に溶解または分散できるものが選択される。このようなポリマーとしては、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素などから選択されるが、好ましくはキシレン、トルエン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサンなどが挙げられる。

#### 【0031】

また、本発明によるエッチングストッパー層形成用組成物は、必要に応じてその他の添加剤を含むことができる。このような添加剤としては、架橋剤、具体的にはテトラエトキシシラン、テトラメトキシシランなど、が挙げられる。

#### 【0032】

本発明のエッチングストッパー層形成用組成物は、加熱することにより硬化してエッチングストッパー層の形成に適したケイ素含有材料となる。通常、基材等に塗布して、ホットプレート上または加熱炉にて過熱するのが一般的であるが、加熱温度は一般に250～500℃、好ましくは350～450℃、であり、加熱時間は一般に10～60分、好ましくは30～50分、である。この加熱条件は用いる組成物の組成やケイ素含有モノマーの種類によって変化する。

#### 【0033】

前記の組成物を加熱により硬化させたケイ素含有材料は、通常、硬化前のポリマー構造がほとんど変化せずに残っている。したがって、硬化後のケイ素含有材料に含有されるすべてのケイ素のモル数を基準にして、5～100モル%のケイ素がジシリルベンゼン構造に含まれる。このケイ素含有材料は、ドライエッチング耐性が高く、誘電率が低いという特徴を有する。特に、比誘電率は従来用いられていたエッチングストッパー層に用いられ



ていた材料（８程度）に対して低く、一般に３．５以下、特に２．８～３．２、であり、半導体装置の低誘電率化に大きく寄与する。このために、本発明によるエッチングストッパー層は半導体装置のエッチングストッパー層として非常に有用な材料である。

#### 【0034】

本発明によるエッチングストッパー層形成用組成物は、半導体装置の製造過程、特にダマシン法、において、エッチングストッパー層を形成させるために用いられる。このエッチングストッパー層形成用組成物を用いた半導体装置の製造法は、基板上に絶縁層とエッチングストッパー層とを形成させ、その絶縁層の一部をドライエッチングにより除去し、形成された溝または孔に導電性材料を充填する工程を含んでなる半導体装置の製造法において、前記のエッチングストッパー層形成用組成物を用いてエッチングストッパー層を形成させるものである。

#### 【0035】

この製造法において、エッチングストッパー層を形成させる工程以外の工程は、公知の任意の方法を組み合わせることができる。本発明による半導体装置の製造法は、ジシリルベンゼン構造を有するケイ素含有ポリマーを含んでなる組成物を用いてエッチングストッパー層を形成させる工程に特徴を有するものである。

#### 【0036】

そのエッチングストッパー層の形成方法は、基板表面またはその上に形成された絶縁膜等の上に、前記のエッチングストッパー層形成用組成物を、塗布し、硬化させることからなる。

#### 【0037】

エッチングストッパー層形成用組成物の塗布方法は、任意であり、スピンコート、ディップコート、カーテンコートなどの任意の方法で行うことができるが、スピンコートにより塗布を行うことが好ましい。

#### 【0038】

基板上に塗布された組成物は、必要に応じてベーキングを行って過剰な溶剤を除去した後、加熱して硬化させる。ベーキングを行う場合には溶媒に応じて、１００～２５０℃程度で１～５分程度のベーキングを行う。ベーキングを行った場合でも硬化のための加熱条件は前記したものと同様である。

#### 【0039】

このように、本発明によるエッチングストッパー層形成用組成物を用いて形成させたエッチングストッパー層は、優れたドライエッチング耐性と低誘電率とを達成するものである。例えば、従来、エッチングストッパー層として用いられていた窒化ケイ素または酸化形素と同等以上のドライエッチング耐性を有している。さらに誘電率においては、従来の窒化ケイ素が比誘電率が８程度であったのに対して、本発明によるエッチングストッパー層形成用組成物により形成されたエッチングストッパー層は、比誘電率が３程度となり、従来のエッチングストッパー層に比べて著しい低誘電率を達成できるものである。

#### 〔比較合成例１〕

#### 【0040】

温度－５℃の恒温槽内に設置した１リットルの反応容器内を乾燥窒素で置換した後、乾燥ピリジン４００ｍｌを入れ、その温度が一定になるまで保持した後、攪拌しながらフェニルトリクロロシラン（ $\text{PhSiCl}_3$ ）１０５．７５ｇを徐々に加えた。

#### 【0041】

次いで、温度が一定になったことを確認してから、蒸留水４．５ｇを含む含水ピリジン４００ｍｌを約３０分かけてゆっくりと添加した。このとき、温度の上昇が認められた。反応終了後、所定の温度に達した後、反応混合物中にアンモニアガスを吹き込んだ。

#### 【0042】

反応終了後約１時間攪拌し、次いで窒素雰囲気下で加圧濾過して濾液７５０ｍｌを得た。

#### 【0043】

この濾液に乾燥キシレン約1000mlを加え、減圧下で溶媒を除去したところ、63gの固体ポリマーが得られた。このポリマーの数平均分子量をGPCで測定したところ900であった。また、重量平均分子量は2600であった。このポリマーをFT-IRで測定したところ、波数3366 $\text{cm}^{-1}$ にNH基に基づく吸収、3000 $\text{cm}^{-1}$ 付近にベンゼン環のC-Hに基づく吸収、1020 $\text{cm}^{-1}$ 付近にSi-O-Siに基づく吸収、1400 $\text{cm}^{-1}$ 付近にSi-Phに基づく吸収が確認された。

#### 【0044】

さらに $^{29}\text{Si}$ -NMR分析から、テトラメチルシラン基準で、-31ppmにPhSiN<sub>3</sub>のシグナル、-40~-50ppmにかけてPhSiN<sub>2</sub>Oのシグナル、-55~-65ppmにかけてPhSiNO<sub>2</sub>のシグナル、-70~-80ppmにかけてPhSiO<sub>3</sub>のシグナルが観測された。

#### 【0045】

FT-IRおよび $^{29}\text{Si}$ -NMRの結果から、この比較ポリマーAは主鎖に-(PhSiN<sub>3</sub>)-、-(PhSiN<sub>2</sub>O)-、-(PhSiNO<sub>2</sub>)-、および-(PhSiO<sub>3</sub>)-を有するフェニルシロキサザンポリマーであることが同定された。また、このポリマーAは、ジシリルベンゼン構造を有していないことがわかった。

#### 【合成例1】

#### 【0046】

原料として、フェニルトリクロロシラン(PhSiCl<sub>3</sub>)105.75gおよび1,4-ビス(ジメチルクロロシリル)ベンゼン39.4gを用いた他は比較合成例1と同様の方法で合成を行ったところ、約63gの高粘性のポリマー1が得られた。

#### 【0047】

このポリマー1の分子量を測定したところ、数平均分子量1500、重量平均分子量4000であった。

#### 【0048】

このポリマー1のFT-IRを測定したところ、比較合成例1で得られたポリマーAで観測された吸収の他に、780 $\text{cm}^{-1}$ 付近にベンゼン環の隣接水素に基づく吸収が観測された。このベンゼン環の隣接水素は1,4-ビス(ジメチルクロロシリル)ベンゼン、すなわちジシリルベンゼン構造、に由来するものである。この観測結果より、ポリマー1中に1,4-ビス(ジメチルクロロシリル)ベンゼンが導入されていることがわかった。また、このポリマー1において、ジシリルベンゼン構造に含まれるケイ素は、ポリマー1に含まれるすべてのケイ素のモル数を基準にして、37モル%であった。

#### 【合成例2】

#### 【0049】

恒温槽内に設置した反応容器を乾燥窒素で置換した後、キシレン1000mlにフェニルトリクロロシラン(PhSiCl<sub>3</sub>)47g、ジフェニルジクロロシラン(Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>)56g、メチルジクロロシラン(MeSiHCl<sub>2</sub>)3.8g、および1,4-ビス(ジメチルクロロシリル)ベンゼン50gを溶解させたものを投入した。次に、反応容器内温度を-5℃に設定し、溶液温度が所定温度に到達した後、水13gをピリジン1000mlに溶解させた水とピリジンとの混合溶液を約30ml/分の速度で反応容器内に注入した。このとき、注入と共にハロシランと水との反応が起こり、容器内温度が-2℃まで上昇した。水とピリジンとの混合溶液の注入が終了した後、1時間攪拌した。その後、未反応のクロロシランを完全に反応させる目的でアンモニアを2Nl/分の速度で30分間注入し攪拌した。アンモニアの注入と共に塩化アンモニウムの白色沈殿の生成が確認された。反応終了後、乾燥窒素を吹き込んで未反応のアンモニアを除去した後、窒素加圧下で溶媒置換したところ、100gの透明な高粘性のポリマー2が得られた。

#### 【0050】

得られたポリマー2の数平均分子量は2100であった。このポリマー2をFT-IRで測定したところ、波数3350 $\text{cm}^{-1}$ 付近にNH基に基づく吸収、2160 $\text{cm}^{-1}$ 付近にSi-Hに基づく吸収、1140 $\text{cm}^{-1}$ 付近にSi-Phに基づく吸収、3

000 cm<sup>-1</sup> 付近にベンゼン環のC-Hに基づく吸収、1060~1100 cm<sup>-1</sup> にSi-Oに基づく吸収、および780 cm<sup>-1</sup> にベンゼン環の隣接水素に基づく吸収が確認された。また、このポリマー1において、ジシリルベンゼン構造に含まれるケイ素は、ポリマー2に含まれるすべてのケイ素のモル数を基準にして、44モル%であった。また、このポリマー2の炭素含有量は55重量%であった。

【合成例3】

【0051】

フェニルトリクロロシラン、およびジフェニルジクロロシランの代わりに、メチルトリクロロシラン66.3gを用いた他は合成例2と同様にして、ジシリルベンゼン構造を有するポリマー3を合成した。このポリマー3において、ジシリルベンゼン構造に含まれるケイ素は、ポリマー3に含まれるすべてのケイ素のモル数を基準にして、28.5モル%であった。このポリマーの炭素含有量は25重量%であった。

【実施例1】

【0052】

ポリマーAをキシレン溶媒中にて所定の濃度に調整し、スピンコートによりシリコン基板上に塗布した。得られた塗膜を150℃/3分間ホットプレート上でベーキングした後、大気中400℃/30分間焼成した。得られた膜のドライエッチング特性を、エッチャーを用いて評価した。このとき、ガスにはダマシン法において層間絶縁膜をエッチング加工し、エッチングストッパー層で加工を止める場合のモデルガスとして、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/N<sub>2</sub>/Arの配合比が5/10/100であるガスG1を用い、トータル・ガス・フローは150SCCMとした。評価には株式会社アルバック製NE-N5000型エッチング装置を用い、圧力10Pa、温度20℃、アンテナ出力500W、バイアス出力250Wで行った。

【0053】

ポリマー1および2についても同様にキシレン溶液を調製し、同様にスピンコートで塗布し、400℃/30分間焼成して膜を得た。これらについてもポリマーAと同様にドライエッチング特性を評価した。

【0054】

さらに、低誘電性層間絶縁膜に用いられるものの例としてメチルシルセスキオキサン（以下、MSQという）、エッチングストッパー層として用いられるものの例として窒化ケイ素（以下、SiNという）およびテトラエトキシシランから生成させたSiO<sub>2</sub>（以下、TEOS-SiO<sub>2</sub>という）についても同様に評価した。

【0055】

得られた結果は表1に示すとおりである。

【0056】

表1 ドライエッチング特性の評価（低誘電率膜エッチング条件）

使用ポリマー	エッチング速度 (Å/分)	選択比*
A	5000	0.9
1	650	7.2
2	510	9.2
MSQ	4670	—
SiN	750	6.2
TEOS-SiO <sub>2</sub>	1190	3.9

\*選択比 = (MSQ膜エッチング速度) / (各膜のエッチング速度)

【0057】

前記の各ポリマーから得られた膜と、低誘電率層間絶縁膜として代表的なMSQ膜とを比較すると、本発明による膜のドライエッチング速度は著しく低く、ドライエッチング耐性が優れていることがわかる。特にポリマー2から形成された膜に対するエッチング速度を基準とした、MSQ膜に対するエッチング速度の比、すなわち選択比は、9.2にもおよぶ。

## 【0058】

一方、エッチングストッパー層として用いられる代表的な素材である SiN、または TEOS-SiO<sub>2</sub> の選択比は 6.2 および 3.9 である。すなわち本発明によるエッチングストッパー層形成用組成物を用いて、ダマシン法による半導体装置の製造を行う場合、本発明によるエッチングストッパー層はドライエッチング耐性が高く、MSQ などの低誘電率層間絶縁膜に対する選択性が優れていることがわかる。

## 【0059】

また、ポリマー 1 およびポリマー 2 から得られた膜の比誘電率を測定したところ、3.0 および 2.9 であった。これに対して、CVD 法による SiN の比誘電率は 8 であり、本発明による膜の誘電率が極めて低いことがわかった。このように本発明によればエッチングストッパー層の誘電率を下げる事が可能となり、すなわち半導体装置の実効誘電率を下げる事が可能となる。

## 【実施例 2】

## 【0060】

ガスとして、デュアルダマシン法において、ハードマスクとして SiN または SiO<sub>2</sub> を用いて、それらの層でエッチングを止める場合のモデルガスである、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>/Ar の配合比が 20/20/100 であるガス G2 を用いた他は、実施例 1 と同様の条件で、ポリマー 2、SiN および TEOS-SiO<sub>2</sub> 膜のドライエッチング特性を評価した。得られた結果は表 2 に示すとおりであった。

## 【0061】

表 2 ドライエッチング特性の評価 (エッチングストッパー層除去条件)

使用ポリマー	エッチング速度 (Å/分)
2	5420
SiN	420
TEOS-SiO <sub>2</sub>	590

## 【0062】

このガス条件では、ポリマー 2 から形成された膜と SiN または SiO<sub>2</sub> ではエッチング速度が大きく異なり、十分な選択比が得られる。すなわち、本発明による組成物を用いて形成させた膜は SiN または SiO<sub>2</sub> をハードマスクとして選択的に除去することができる。

## 【実施例 3】

## 【0063】

ガスとして、MSQ 膜とエッチングストッパー層とを同時に加工する場合のモデルガスである、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar の配合比が 5/10/10/200 であるガス G3 を用いた他は、実施例 1 と同様の条件で、ポリマー 2、MSQ 膜のドライエッチング特性を評価した。得られた結果は表 3 に示すとおりであった。

## 【0064】

表 3 ドライエッチング特性 (層間絶縁膜およびドライエッチング膜除去条件)

使用ポリマー	エッチング速度 (Å/分)
2	2550
MSQ	2730

## 【0065】

このガス条件では、ポリマー 2 から形成された膜と MSQ 膜とのエッチング速度は同等であり、これらの膜を同時に加工することが可能であることがわかる。

## 【0066】

通常、エッチングストッパー層と MSQ 層とで選択比を 1 に近づける一方で、エッチングストッパー層と SiN または SiO<sub>2</sub> とで選択比を大きくすることは困難であり、この点でも本発明によるエッチングストッパー層形成用組成物は優れていることがわかる。

## 【実施例 4】

## 【0067】

ポリマー 2 および 3 について、実施例 1 と同様に基板上に膜を形成させた。また、比較として、 $\text{SiO}_2$  膜と  $\text{SiN}$  膜 ( $\text{P-SiN}$ ) とを準備した。

#### 【0068】

これらの膜について、下記のガスを用いた他は、実施例 1 と同様にして、エッチング速度を測定した。

G 4:  $\text{CHF}_3 / \text{O}_2 / \text{Ar}$  の配合比が 20 / 20 / 100 であるガス

G 5:  $\text{C}_4\text{H}_8 / \text{N}_2 / \text{Ar}$  の配合比が 5 / 10 / 100 であるガス

#### 【0069】

表 4

膜種類	エッチングガス種類	
	G 4	G 5
$\text{SiO}_2$	4800	700
$\text{SiN}$	200	3400
ポリマー 3	800	1000
ポリマー 2	50	3400

単位 Å / 分

#### 【0070】

この結果より、ポリマーの炭素含有率が 55 重量% であるポリマー 2 と、炭素含有率が 25 重量% であるポリマー 3 とを比較すると、炭素含有率が高いポリマー 2 から製造された膜は、 $\text{SiN}$  膜により近似したエッチング速度を示す一方で、 $\text{SiO}_2$  膜に対する選択比が大きくなっている。このことから、適当なエッチングガスを使用し、炭素含有率が高いポリマーを用いることで、一般にハードマスクに用いられる  $\text{SiO}_2$  に対して、エッチング速度を著しく高くすることができることがわかる。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0071】

本発明の活用例として、半導体装置の製造におけるエッチングストッパー層の形成が挙げられる。本発明による組成物を用いて形成させたエッチングストッパー層形成用ケイ素含有材料はエッチングストッパー層として優れたエッチング特性と低誘電率を達成するものである。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0072】

【図 1】ダマシン法による半導体装置の製造法を示す断面図。

#### 【符号の説明】

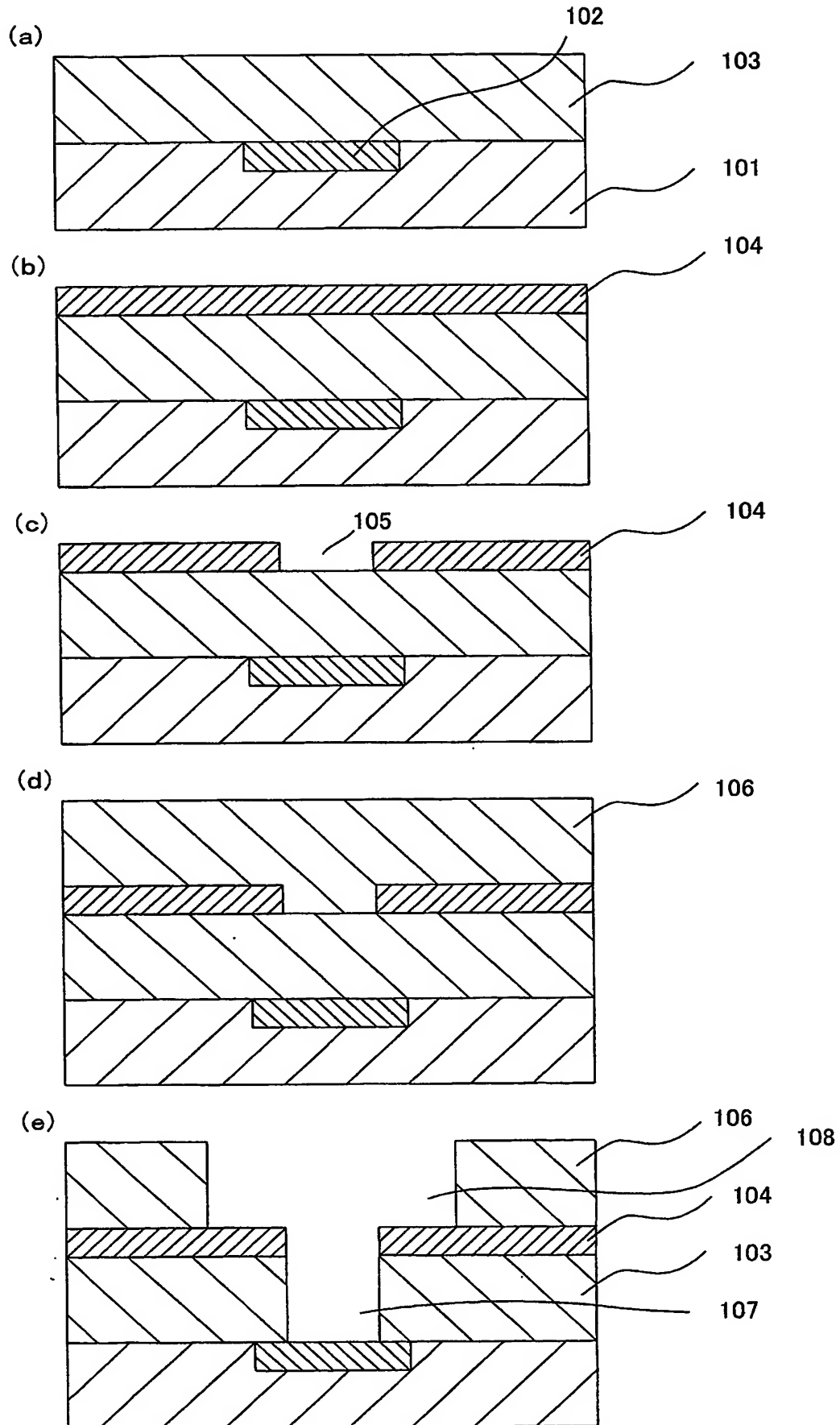
#### 【0073】

- 101 絶縁膜
- 102 配線素子
- 103 絶縁膜
- 104 エッチングストッパー層
- 105 開口
- 106 絶縁膜
- 107 ビア
- 108 トレンチ



【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ドライエッチング選択比と低誘電率とを両立したエッチングストッパー層を形成するための組成物、およびそれを用いた半導体装置の製造法の提供。

【解決手段】 ケイ素含有ポリマーを含んでなるエッチングストッパー層形成用組成物であって、組成物に含有されるケイ素含有ポリマーがジシリルベンゼン構造を含んでいるエッチングストッパー層形成用組成物、およびそれを用いてエッチングストッパー層を形成させる半導体装置の製造法。

【選択図】 なし



特願 2003-352219

出願人履歴情報

識別番号

[397040605]

1. 変更年月日

1998年 5月 7日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京グリーンコート

センターオフィス9階

氏 名

クラリアント ジャパン 株式会社